

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

31.1.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月 6日

出願番号
Application Number: 特願2003-376954

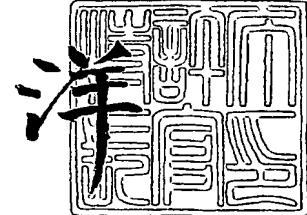
[ST. 10/C]: [JP2003-376954]

出願人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

2004年 9月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 1034693
【提出日】 平成15年11月 6日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08G 63/66
C08G 65/32

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和电工株式会社 研究開発センター（川崎）内
【氏名】 坂田 優子

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和电工株式会社 研究開発センター（川崎）内
【氏名】 内田 博

【特許出願人】
【識別番号】 000002004
【氏名又は名称】 昭和电工株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100108903
【弁理士】
【氏名又は名称】 中村 和広

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0200971

【書類名】特許請求の範囲

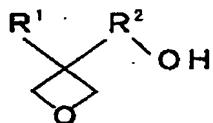
【請求項1】

分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステル。

【請求項2】

下記式(1)：

【化1】



式(1)

(式中、R¹は水素原子又は炭素数が1～6のアルキル基を表し、そしてR²は炭素数が1～6のアルキレン基を表す。)で表される化合物(A)、下記式(2)：

【化2】



式(2)

(式中、R³は2～4価の有機基を表し、R⁴は炭素数1～6のアルキル基又はアルケニル基を表し、そしてnは2～4の整数を表す。)で表される化合物(B)、及び下記式(3)：

【化3】



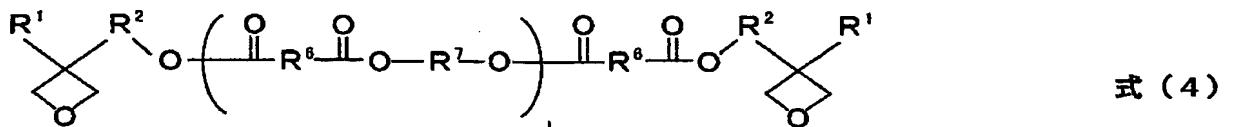
式(3)

(式中、R⁵は2～20価の有機基を表し、そしてmは2～20の整数を表す。)で表される化合物(C)のエステル交換反応によって得られる、請求項1に記載の硬化性ポリエステル。

【請求項3】

下記式(4)：

【化4】



(式中、R¹は水素原子又は炭素数が1～6のアルキル基を表し、そしてR²は炭素数が1～6のアルキレン基を表し、R⁶とR⁷はそれぞれ2価の有機基を表し、そして1は0～50の整数を表す。)で表される構造を有する、分子両末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステル。

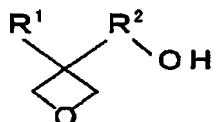
【請求項4】

請求項1～3に記載の硬化性ポリエステルを硬化させてなる硬化体。

【請求項5】

下記式(1)：

【化5】



式(1)

(式中、R¹は水素原子又は炭素数が1～6のアルキル基を表し、そしてR²は炭素数が1～6のアルキレン基を表す。)で表される化合物(A)、下記式(2)：

【化6】



(式中、R³は2～4価の有機基を表し、R⁴は炭素数1～6のアルキル基又はアルケニル基を表し、そしてnは2～4の整数を表す。)で表される化合物(B)、及び下記式(3)：

【化7】



(式中、R⁵は2～20価の有機基を表し、そしてmは2～20の整数を表す。)で表さ

れる化合物（C）をエステル交換反応することを特徴とする、請求項2に記載の硬化性ポリエステルの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステル及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、開環重合反応及び付加反応等の種々の反応に有用なオキセタニル基を分子末端に有する新規な硬化性ポリエステル、及びその製造方法に関する。本発明の分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルは、可撓性、密着性、機械的特性に優れると同時に人体に対する安全性も高いため、光硬化又は熱硬化性の各種コーティング剤、接着剤、成形体材料等に利用できる。

【背景技術】

【0002】

四員環のエーテル化合物であるオキセタン化合物は炭素-酸素間の結合が分極していることから高い反応性を示すもので、特に光カチオン重合、熱カチオン重合においては、重合時の酸素の影響も無く、重合速度も速く、プロセスコストの低減化が可能といった、三員環のエポキシ系化合物では期待できない特性を示している。また、変異原性を有するエポキシ化合物と比較し、人体に対する安全性が高いことも大きな特長となっている。

【0003】

また近年カチオン重合以外の開環反応の研究が進み、例えば、工業材料 Vol.49 No.6 p 53-60 (2001) (非特許文献1) では、オキセタン化合物とアシルハライド化合物、チオール化合物、フェノール化合物又はカルボン酸との反応が例示され、新しい熱硬化系の構築も可能なことから産業上の利用範囲も著しく拡大していくことが期待されている。

【0004】

上記の理由から多くの単官能性及び多官能性オキセタン化合物が報告されている。例えば、特開平7-17958号公報(特許文献1)、及び特開2000-26444号公報(特許文献2)ではビニル基を有するオキセタン化合物が、特開平10-204072号公報(特許文献3)では水酸基を有するオキセタン化合物が、そして特開2000-44670号公報(特許文献4)ではt-ブチルフェノキシ基を有する単官能のオキセタン化合物が例示されている。また、特開平11-130766号公報(特許文献5)ではビスフェノール骨格を有するオキセタン化合物が、特開2000-336082号公報(特許文献6)ではフルオレン骨格を有するオキセタン化合物が、特開2000-336133号公報(特許文献7)ではノボラック骨格を有する化合物が、特開2001-31664号公報(特許文献8)ではナフタレン骨格を有するオキセタン化合物がそして、特開2001-31665号公報(特許文献9)ではビフェニル骨格を有する多官能のオキセタン化合物が記載されている。

【0005】

【特許文献1】特開平7-17958号公報

【特許文献2】特開2000-26444号公報

【特許文献3】特開平10-204072号公報

【特許文献4】特開2000-44670号公報

【特許文献5】特開平11-130766号公報

【特許文献6】特開2000-336082号公報

【特許文献7】特開2000-336133号公報

【特許文献8】特開2001-31664号公報

【特許文献9】特開2001-31665号公報

【非特許文献1】工業材料 Vol.49 No.6 p53-60 (2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、主鎖としてポリエステル骨格を有し、さらに分子末端にオキセタニル基を有することにより、硬化性に優れ、可撓性、接着性、機械的強度を併せ持ち、かつ、人体に

に対する安全性も高い新規な硬化性ポリエステル、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、エステル交換反応を用いることによりポリエステル分子末端に容易にオキセタニル基を導入できることから、硬化性、可撓性、接着性、機械的強度に優れた、分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルを発見し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、以下に示す〔1〕～〔5〕の分子末端にオキセタニル基を有する新規な硬化性ポリエステル及びその製造方法を提供する。

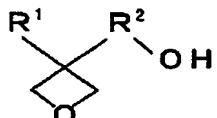
【0008】

〔1〕分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステル。

【0009】

〔2〕下記式（1）：

【化1】



式（1）

（式中、R¹は水素原子又は炭素数が1～6のアルキル基を表し、そしてR²は炭素数が1～6のアルキレン基を表す。）で表される化合物（A）、下記式（2）：

【化2】



式（2）

（式中、R³は2～4価の有機基を表し、R⁴は炭素数1～6のアルキル基又はアルケニル基を表し、そしてnは2～4の整数を表す。）で表される化合物（B）、及び下記式（3）：

【化3】



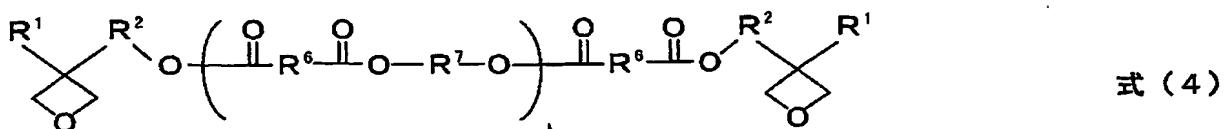
式（3）

（式中、R⁵は2～20価の有機基を表し、そしてmは2～20の整数を表す。）で表される化合物（C）のエステル交換反応によって得られる、〔1〕に記載の硬化性ポリエステル。

【0010】

〔3〕下記式（4）：

【化4】



(式中、R¹は水素原子又は炭素数が1～6のアルキル基を表し、そしてR²は炭素数が1～6のアルキレン基を表し、R⁶とR⁷はそれぞれ2価の有機基を表し、そしてnは0～50の整数を表す。)で表される構造を有する、分子両末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステル。

【0011】

〔4〕〔1〕～〔3〕に記載の硬化性ポリエステルを硬化させてなる硬化体。

【0012】

〔5〕下記式(1)：

【化5】



(式中、R¹は水素原子又は炭素数が1～6のアルキル基を表し、そしてR²は炭素数が1～6のアルキレン基を表す。)で表される化合物(A)、下記式(2)：

【化6】



(式中、R³は2～4価の有機基を表し、R⁴は炭素数1～6のアルキル基又はアルケニル基を表し、そしてnは2～4の整数を表す。)で表される化合物(B)、及び下記式(3)：

【化7】



(式中、R⁵は2～20価の有機基を表し、そしてmは2～20の整数を表す。)で表さ

れる化合物（C）をエステル交換反応することを特徴とする、〔2〕に記載の硬化性ポリエステルの製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明の分子末端にオキセタニル基を有する新規な硬化性ポリエステルは、熱又は光で容易に硬化し、可撓性、密着性、機械的強度に優れることから、各種コーティング材、接着剤、成形体材料等に好ましく利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

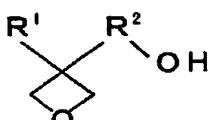
以下に本発明を詳細に説明する。

1. 化合物（A）、化合物（B）、化合物（C）を用いてエステル交換反応によって得られる分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステル。

本発明の硬化性ポリエステルは下記式（1）で表される化合物（A）、下記式（2）で表される化合物（B）、及び下記式（3）で表される化合物（C）を用いてエステル交換反応を行なうことで、主鎖としてポリエステル骨格を有し、かつ、分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルとすることができます。

【0015】

【化8】



式（1）

（式中、R¹は水素原子又は炭素数が1～6のアルキル基を表し、そしてR²は炭素数が1～6のアルキレン基を表す。）

【0016】

【化9】



式（2）

（式中、R³は2～4価の有機基を表し、R⁴は炭素数1～6のアルキル基又はアルケニル基を表し、そしてnは2～4の整数を表す。）

【0017】

【化10】



式（3）

（式中、R⁵は2～20価の有機基を表し、そしてmは2～20の整数を表す。）

【0018】

主鎖にポリエステル骨格を有し、分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルを合成する方法としては、下記の方法が挙げられる。

a) 式(1)で表される化合物(A)、ジカルボン酸、式(3)で表される化合物(C)を用いた脱水縮合反応；

b) 式(1)で表される化合物(A)、ジカルボン酸ハライド、式(3)で表される化合物を用いた反応；又は

c) 式(1)で表される化合物(A)、式(2)で表される化合物(B)、式(3)で表される化合物(C)を用いたエステル交換反応。

反応の容易さ、後処理工程の簡便さより、上記c)のエステル交換反応がより好ましい。ここでエステル交換反応に使用する各原料について以下に詳細に説明する。

【0019】**1-1. 式(1)で表される化合物(A)**

本発明に用いられる、式(1)で表される化合物(A)は、オキセタニル基と水酸基を有し、エステル交換反応により分子末端にオキセタニル基を導入するために使用する。

【0020】

ここでR¹は、水素原子又は炭素数が1～6のアルキル基が好ましい。R¹の具体例としてはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基が挙げられるが、原料の入手の容易性からメチル基、エチル基が特に好ましい。

【0021】

また、R²は炭素数が1～6の分岐を有してもよいアルキレン基が好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が例示されるが、原料の入手の容易性からメチレン基、エチレン基が特に好ましい。

【0022】**1-2. 式(2)で表される化合物(B)**

本発明に用いられる化合物(B)は、本発明の分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルの物性をコントロールするために使用する。

ここで、R³は2～4価の有機基(n=2～4)が表すが、3～4価の有機基を有する化合物(B)を大量に使用すると本発明の硬化性ポリエステルが製造時にゲル化してしまう可能性があるので、2価の有機基(n=2)を有する化合物(B)が特に好ましい。なお、化合物(B)として、R³の異なる種類のものを組み合わせて使用することも可能である。

【0023】

好ましいR³としては、R³が2価の有機基の場合、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいアルケレン基、置換基を有してもよいシクロアルキレン基、置換基を有してもよいシクロアルケレン基、置換基を有してもよいアリーレン基が挙げられる。置換基を有してもよいアルキレン基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基等が挙げられ、置換基を有してもよいアルケレン基の具体例としては、ビニレン基、メチルビニレン基、プロペニレン基等が挙げられ、置換基を有してもよいシクロアルキレン基の具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、メチルシクロヘキシレン基等が挙げられ、置換基を有してもよいシクロアルケレン基の具体例としては、シクロペンテニレン基、シクロヘキセレン基、メチルシクロヘキセレン基等が挙げられ、そして置換基を有してもよいアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ナフタリレン基等が挙げられる。

【0024】

R³が3価の有機基の場合、置換基を有してもよいアルカントリイル基、置換基を有してもよいシクルアルカントリイル基、そして置換基を有してもよいアレントリイル基が挙げられる。置換基を有してもよいアルカントリイル基の具体例としては、プロパントリ

イル基、ブタントリイル基、ペンタントリイル基、ヘキサントリイル基等が挙げられ、置換基を有してもよいシクロアルカントリイル基の具体例としては、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基が挙げられ、そして置換基を有してもよいアレーントリイル基の具体例としては、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基等が挙げられる。

【0025】

R^3 が4価の有機基の場合、置換基を有してもよいアルカンテトライル基、置換基を有してもよいシクルアルカンテトライル基、そして置換基を有してもよいアレーンテトライル基が挙げられる。置換基を有してもよいアルカンテトライル基の具体例としては、ブタンテトライル基、ペンタンテトライル基、ヘキサンテトライル基等が挙げられ、置換基を有してもよいシクロアルカンテトライル基の具体例としては、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサンテトライル基が挙げられ、そして置換基を有してもよいアレーンテトライル基の具体例としては、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基等が挙げられる。

【0026】

また、 R^4 は、エステル交換反応時に容易に反応蒸留により反応器から系外に留去できるように、炭素数1～6のアルキル基又はアルケニル基が好ましい。特に好ましくは炭素数1～4のアルキル基、又は炭素3から4のアルケニル基である。そのような置換基の具体例としては、アルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基が挙げられ、アルケニル基としては、アリル基、ブテニル基等が挙げられる。

【0027】

本発明で用いられる化合物（B）の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、プラシリ酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、トリメリット酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等のジメチルエステル、ジエチルエ斯特ル、ジ-n-プロピルエ斯特ル、ジイソプロピルエ斯特ル、ジ-n-ブチルエ斯特ル、ジ-sec-ブチルエ斯特ル、ジイソブチルエ斯特ル、ジ-tert-エ斯特ル、ジ-n-ペンチルエ斯特ル、ジ-n-ヘキシルエ斯特ル、ジアリルエ斯特ル、ジブチニルエ斯特ル等が挙げられる。

【0028】

なお、化合物（B）として、 R^2 の異なる種類のものを組み合わせて使用することも可能である。

【0029】

1-3. 式（3）で表される化合物（C）

本発明で用いられる化合物（C）は、本発明の分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエ斯特ルの物性をコントロールするために使用する。

【0030】

ここで R^5 は2～20価の有機基（ $m=2 \sim 20$ ）を表すが、3～20価の有機基を有する化合物（C）を大量に使用すると本発明の硬化性ポリエ斯特ルが製造時にゲル化してしまう可能性があるので2価の有機基（ $m=2$ ）を有する化合物（C）が特に好ましい。なお、化合物（C）として、 R^5 の異なる種類のものを組み合わせて使用することも可能である。

【0031】

R^5 が2価の有機基の場合、置換基を有してもよいアルキレン基、そして置換基を有してもよいシクロアルキレン基が好ましい。置換基を有してもよいアルキレン基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチ

レン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、メチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基等が挙げられ、そして置換基を有してもよいシクロアルキレン基の具体例としてはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基等を例示できる。

【0032】

R^5 が3価の有機基の場合、置換基を有してもよいアルカントリイル基、そして置換基を有してもよいシクルアルカントリイル基が挙げられる。置換基を有してもよいアルカントリイル基の具体例としては、プロパントリイル基、ブタントリイル基、ペンタントリイル基、ヘキサントリイル基等が挙げられ、そして置換基を有してもよいシクロアルカントリイル基の具体例としては、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基等が挙げられる。

【0033】

R^5 が4価の有機基の場合、置換基を有してもよいアルカンテトライル基、そして置換基を有してもよいシクロアルカンテトライル基が挙げられる。置換基を有してもよいアルカンテトライル基の具体例としては、ブタンテトライル基、ペンタンテトライル基、ヘキサンテトライル基等が挙げられ、そして置換基を有してもよいシクロアルカンテトライル基の具体例としては、シクロペンタンテトライル基、シクロヘキサンテトライル基等が挙げられる。

R^5 が5価以上の有機基である場合、上記 R^5 が2～4価の有機基を複数個有する基が挙げられる。

【0034】

本発明で用いられる化合物（C）の具体例としては、エチレングリコール、1, 2-ブロピレングリコール、1, 3-ブロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 12-ドデカジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールAが挙げられる。

【0035】

また、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物、ビスフェノールAエチレンオキサイド4モル付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド4モル付加物、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。

さらに R^5 が5価以上の有機基の場合には、ジペンタエリスリトール（5価）、ソルビトール（6価）、ポリグリセリン（H- $(O-CH_2-CH(OH)-CH_2)_n-OH$, n=5～20）が挙げられる。

【0036】

1-4. 分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルの製造

本発明の分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルは、化合物（A）、（B）、（C）をエステル交換反応することにより製造することができる。エステル交換反応時において、原料を反応させる順番としては、以下の3つが挙げられる。

a) 化合物（A）と化合物（B）をエステル交換反応した後に、さらに化合物（C）とエステル交換反応をする方法；

b) 化合物（B）と化合物（C）をエステル交換反応した後に、さらに化合物（A）を加えてエステル交換反応をする方法；又は

c) 全ての原料を一括で仕込み、エステル交換する方法。

【0037】

本発明では上記3つのいずれの方法で行なっても構わない。

化合物（A）、（B）、（C）仕込み量は、得られる硬化性ポリエステルの硬化性や機

械物性などの点から、以下の割合であることが望ましい。

まず、化合物Aの水酸基の当量aと、化合物C中の水酸基の当量cと、化合物B中のエステル基の当量bの比率は、以下の比率であることが好ましい：

$$b : c = 0.1 : 1 \sim 0.95 : 1$$

$$a : (b - c) = 0.5 : 1 \sim 1 : 4.$$

より好ましくは、

$$b : c = 0.3 : 1 \sim 0.91 : 1$$

$$a : (b - c) = 1 : 1 \sim 1 : 2$$

である。

【0038】

使用するエステル交換反応の触媒としては、従来知られているエステル交換触媒を使用できるが、特に好ましいのはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Mn、U、Zn、Cd、Zr、Pb、Ti、Co、Sn及びそれらの酸化物、弱酸塩、水酸化物無機酸塩、アルコラート、有機酸塩、並びにジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジブチルスズジクロライド等の有機スズ化合物等である。これらの触媒の中では、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキサイド、炭酸カリウム、水酸化カリウム、消石灰、生石灰、酢酸亜鉛、Mn (acac)₂、テトラエトキシチタン、ジブチル錫オキサイド等が好ましい。

【0039】

これらの触媒の使用量は、触媒の活性によっても異なるが、エステル交換反応で脱離するアルコールを適度な速度で留出させうるような量を使用すべきである。一般的には、原料の化合物(B) 100質量部に対して0.0001質量部～1質量部、好ましくは0.001～0.5質量部%使用される。

【0040】

反応の実施の形態としては、原料の化合物(B)より生成する炭素数1～6のアルコールの沸点以上に加熱して、エステル交換反応を行なわせ、ポリエステルの生成に有利となるように生成する炭素数1～6のアルコールを反応蒸留により反応器から系外に留去する。一般に常圧か加圧下に反応を行なうが、反応の転化率が上がってくるとともに、反応系内を減圧にして炭素数1～6のアルコールの留去を速やかに行なう方法が効果的である。

【0041】

反応温度は、上述したように原料の化合物(B)より生成する炭素数1～6のアルコールの沸点以下ではアルコールの留去を効果的に行なうことができず、また、あまり温度が高いと、熱重合、化合物(C)や化合物(A)の留出の問題があるので、一般的には100～250℃の間、より好ましくは130～200℃の間で選択される。

【0042】

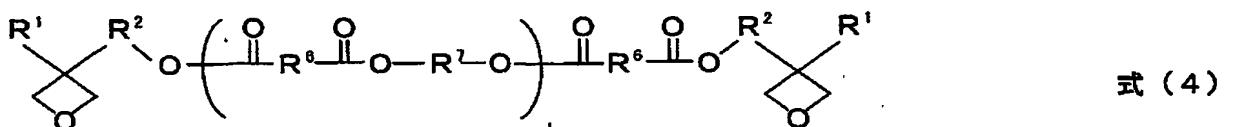
反応終了後の分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルの取り出し方法としては、種々の方法が実施できる。例えば反応後に蒸留や適当な貧溶媒を用いた再沈により原料、副生成物を抜いて精製することも可能であるが、通常そのままで使用することができ、工業的にはこちらの方が有利である。

【0043】

2. 分子両末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステル

分子両末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルにおいて、以下の式(4)の構造を表される分子両末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルが実用的な安定性に優れることから特に好ましい。

【化11】



(式中、R¹は炭素数は1～6のアルキル基を表し、R²は炭素数が1～6のアルキレン基を表し、R⁶、R⁷はそれぞれ2価の有機基を表し、そしてiは0～50の整数を表す。)

【0044】

ここでR¹は式(1)のR¹と同じであり、炭素数が1～6個のアルキル基が好ましい。具体的にはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基が例示されるが、原料の入手の容易さからメチル基、エチル基が特に好ましい。

【0045】

またR²は式(1)のR²と同じであり、炭素数が1～6のアルキレン基が好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が例示されるが、原料の入手の容易さからメチレン基、エチレン基が特に好ましい。

【0046】

式(4)中のR⁶は、式(3)で示される化合物(B)のR³が2価の有機基の場合に相当する部分である。R⁶の構造により本発明の分子両末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルの物性を任意にコントロールすることができる。ここでR⁶はR³が2価の有機基の場合と同じであり、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいアルケレン基、置換基を有してもよいシクロアルキレン基、置換基を有してもよいシクロアルケレン基、そして置換基を有してもよいアリーレン基が挙げられる。置換基を有してもよいアルキレン基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基等が挙げられ、置換基を有してもよいアルケレン基の具体例としては、ビニレン基、メチルビニレン基、プロペニレン基等が挙げられ、置換基を有してもよいシクロアルキレン基の具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、メチルシクロヘキシレン基等が挙げられ、置換基を有してもよいシクロアルケレン基の具体例としては、シクロペンテニレン基、シクロヘキセレン基、メチルシクロヘキセレン基等が挙げられ、そして置換基を有してもよいアリーレン基の具体例としてはフェニレン基、ナフタリレン基等が挙げられる。

ここでR⁶は2種以上の異なるものの組み合わせであっても問題ない。

【0047】

式(4)中のR⁷は、式(3)で示される化合物(C)が2価の有機基である場合に相当する部分である。R⁷はR⁶と同様に、本発明の分子両末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルの性質を任意にコントロールすることができる。ここでR⁷はR⁵が2価の有機基の場合と同じであり、置換基を有してもよいアルキレン基、そして置換基を有してもよいシクロアルキレン基が好ましい。置換基を有してもよいアルキレン基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、メチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2,2-ジメチルプロピレン基等が挙げられ、そして置換基を有してもよいシクロアルキレン基の具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘ

プチレン基、シクロオクチレン基等を例示できる。ここでR⁷は2種以上の異なるものの組み合わせであっても問題ない。

【0048】

式(4)で示される分子両末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルの重合度1は0～50が好ましい。1が50を超えると単位重量当たりのオキセタニル基の濃度が低下するので硬化性が著しく低下する。さらに好ましくは1～30である。

【0049】

3. 分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルの硬化

本発明の分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルは、末端のオキセタニル基をカチオン重合させたり、オキセタニル基と反応する官能基を複数個有する架橋剤と反応させることにより硬化させることができる。

【0050】

カチオン重合による硬化反応の場合、通常のルイス酸などの酸発生剤を使用することができる。オキセタニル基はカチオン重合時の酸素阻害の影響が少ないため、重合性に優れている。

【0051】

カチオン重合開始剤としては、プロトン酸（硫酸、過塩素酸）、ハロゲン化金属（BF₃）、有機金属化合物などが挙げられる。

【0052】

酸発生型カチオン重合開始剤としては、公知のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩及びフェロセン類等が挙げられる。

オキセタニル基と反応する官能基としては、カルボキシル基、メルカプト基等が挙げられる。

【0053】

オキセタニル基と反応する官能基を複数個有する架橋剤としては、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、トリメリット酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の1分子中に3個以上のカルボキシル基を有する化合物、トリメチロールプロパントリス（メルカプトアセテート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトルテトラキス（メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトルテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）等の1分子中に3個以上のメルカプト基を有する化合物などが挙げられる。

【0054】

本発明の分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルを硬化させる場合、上記の開始剤、架橋剤の他に反応性モノマーや充填剤、各種の添加剤を混合してもよい。

硬化反応は加熱や開始剤、架橋剤の種類によっては紫外線や電子線などの活性エネルギー線の照射によっても可能である。

【実施例】

【0055】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

<合成>

(実施例1)

ジアリルテレフタレート（昭和電工）246.3g (1.00mol)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（宇部興産）116.2g (1.00mol)、及びジブチル錫オキサイド0.25g (東京化成) を蒸留装置のついた500ml四口セパラブルフラスコに入れ、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら7時間反応させた。その後、反応系内を減圧してさらに3時間反応させた。前記反応系内を常圧窒素雰囲気下とし、放冷した後、1, 4-ブタンジオール（東京化成）45.06g (0.500mol) を加え、175℃窒素気流下で攪拌し、そして生成するアリルアルコールを留去しながら4時間反応させた。その後、ジブチル錫オキサイド（東京化成）0

25 gを加え、減圧してさらに10時間反応させた。前記反応系を常圧窒素雰囲気下とし、放冷した後、白色の樹脂316.5 gを得た。

【0056】

(実施例2)

ジアリルテレフタレート(昭和電工)246.3 g(1.00 mol)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(宇部興産)116.2 g(1.00 mol)、及びジブチル錫オキサイド0.25 g(東京化成)を蒸留装置のついた500 ml四口セパラブルフラスコに入れ、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら7時間反応させた。その後、反応系内を減圧してさらに3時間反応させた。前記反応系内を常圧窒素雰囲気下とし、放冷した後、1,6-ヘキサンジオール(東京化成)59.09 g(0.500 mol)、及びジブチル錫オキサイド0.25 g(東京化成)を加え、175℃窒素気流下で攪拌し、そして生成するアリルアルコールを留去しながら4時間反応させた。その後、減圧してさらに4.5時間反応させた。前記反応系を常圧窒素雰囲気下とし、放冷した後、白色の樹脂312.9 gを得た。

【0057】

(実施例3)

ジアリルテレフタレート(昭和電工)233.5 g(0.884 mol)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(宇部興産)102.7 g(0.884 mol)、及びジブチル錫オキサイド0.23 g(東京化成)を蒸留装置のついた500 ml四口セパラブルフラスコに入れ、180℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら7.5時間反応させた。その後、反応系内を減圧してさらに4.5時間反応させた。前記反応系内を常圧窒素雰囲気下とし、放冷した後、1,4-シクロヘキサンジメタノール(東京化成)63.73 g(0.442 mol)、及びジブチル錫オキサイド0.23 g(東京化成)を加え、175℃窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら5.5時間反応させた。その後、減圧してさらに14.5時間反応させた。前記反応系を常圧窒素雰囲気下とし、放冷した後、白色の樹脂298.4 gを得た。

【0058】

(実施例4)

ジアリルテレフタレート(昭和電工)310.8 g(1.26 mol)、エチレングリコール(和光純薬)39.17 g(0.631 mol)、及びジブチル錫オキサイド0.31 g(東京化成)を蒸留装置のついた500 ml四口セパラブルフラスコに入れ、175℃窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら4時間反応させた。その後、反応系内を減圧してさらに3.5時間反応させた。前記反応系内を常圧窒素雰囲気下とし、放冷した後、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(宇部興産)146.6 g(1.26 mol)、及びジブチル錫オキサイド0.62 g(東京化成)を加え、175℃窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら4.5時間反応させた。その後、減圧してさらに15時間反応させた。前記反応系を常圧窒素雰囲気下とし、放冷した後、白色の樹脂351.0 gを得た。

【0059】

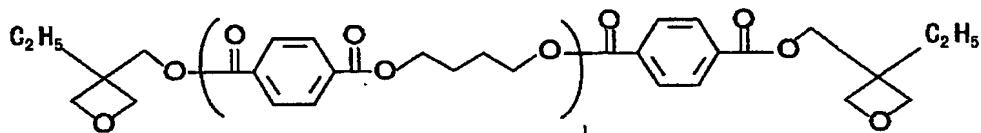
<構造分析>

実施例1～4の樹脂を120℃でDMFへ溶解し、大量のメタノール中へ滴下し、再沈精製することにより未反応の原料を除いた後、真空乾燥したものについて¹³C-NMRを測定した。¹³C-NMRは日本電子(株)製JNM-AL400を使用し、重クロロホルム中にて測定をおこなった。またピークの帰属も行った。

【0060】

(1) 実施例1で得られた樹脂の¹³C-NMRチャートを図1に示す。¹³C-NMRの測定結果より、前記樹脂は下記式(5)で表されることを確認した(ただし、1は1以上の整数である。)。

【化12】



式(5)

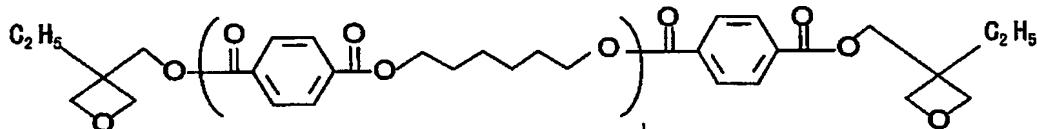
【0061】

8. 3 ppm : —CH_3
 25. 5 ppm : $\text{—OCH}_2\text{(CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O—}$
 27. 1 ppm : $\text{—CH}_2\text{CH}_3$
 42. 9 ppm : オキセタン環の4級炭素原子
 64. 9 ppm : $\text{—OCH}_2\text{(CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O—}$
 67. 2 ppm : $\text{—OCH}_2\text{—C(CH}_3\text{)(CH}_2\text{O)}_2$
 77. 8 ppm : オキセタン環のエーテル炭素原子
 129. 4 ppm、129. 5 ppm、133. 6 ppm、133. 9 ppm、134. 1 ppm : ベンゼン環の炭素原子
 165. 5 ppm、165. 6 ppm : カルボニル炭素原子

【0062】

(2) 実施例2で得られた樹脂 ^{13}C -NMRチャートを図2に示す。 ^{13}C -NMRの測定結果より、前記樹脂は下記式(6)で表されることを確認した(ただし、1は1以上の整数である。)。

【化13】



式(6)

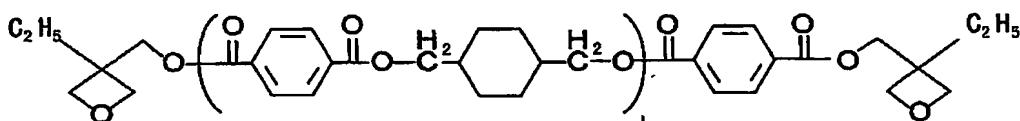
【0063】

8. 3 ppm : —CH_3
 25. 5 ppm、28. 6 ppm : $\text{—OCH}_2\text{(CH}_2)_4\text{CH}_2\text{O—}$
 27. 1 ppm : $\text{—CH}_2\text{CH}_3$
 42. 9 ppm : オキセタン環の4級炭素原子
 65. 3 ppm : $\text{—OCH}_2\text{(CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O—}$
 67. 2 ppm : $\text{—OCH}_2\text{—C(CH}_3\text{)(CH}_2\text{O)}_2$
 77. 8 ppm : オキセタン環のエーテル炭素原子
 129. 4 ppm、129. 5 ppm、133. 5 ppm、134. 0 ppm、134. 3 ppm : ベンゼン環の炭素原子
 165. 6 ppm、165. 7 ppm : カルボニル炭素原子

【0064】

(3) 実施例3で得られた樹脂 ^{13}C -NMRチャートを図3に示す。 ^{13}C -NMRの測定結果より、前記樹脂は下記式(7)で表されることを確認した(ただし、1は1以上の整数である。)。

【化14】



式(7)

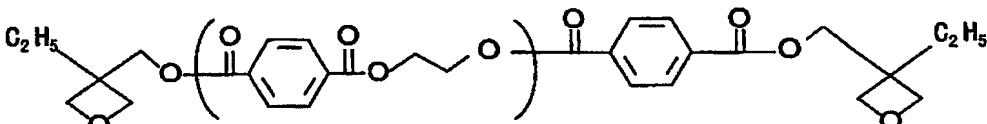
【0065】

8. 3 ppm: $-\underline{C}H_3$
 25. 4 ppm、29. 0 ppm、34. 6 ppm、37. 2 ppm: シクロヘキサン環炭素原子
 27. 1 ppm: $-\underline{C}H_2CH_3$
 42. 9 ppm: オキセタン環の4級炭素原子
 67. 2 ppm: $-\underline{O}C H_2-C(CH_3)(CH_2O)_2$
 70. 2 ppm: $-\underline{O}C H_2C_6H_{10}\underline{C}H_2O-$
 80. 2 ppm: オキセタン環のエーテル炭素原子
 129. 4 ppm、129. 5 ppm、133. 6 ppm、134. 1 ppm、134. 3 ppm: ベンゼン環の炭素原子
 165. 6 ppm: カルボニル炭素原子

【0066】

(4) 実施例4で得られた樹脂 ^{13}C -NMRチャートを図4に示す。 ^{13}C -NMRの測定結果より、前記樹脂は下記式(8)で表されることを確認した(ただし、1は1以上の整数である。)。

【化15】



式(8)

【0067】

8. 3 ppm: $-\underline{C}H_3$
 27. 1 ppm: $-\underline{C}H_2CH_3$
 42. 9 ppm: オキセタン環の4級炭素原子
 63. 0 ppm: $-\underline{O}C H_2\underline{C}H_2O-$
 67. 3 ppm: $-\underline{O}C H_2-C(CH_3)(CH_2O)_2$
 77. 8 ppm: オキセタン環のエーテル炭素原子
 129. 6 ppm、133. 6 ppm、133. 8 ppm: ベンゼン環の炭素原子
 165. 3 ppm、165. 5 ppm: カルボニル炭素原子

【0068】

<硬化性評価>

(実施例5～8)

実施例1～4の、両末端にオキセタニル基を有する樹脂をクロロホルム(純正化学株式会社)にそれぞれ30質量%となるように溶解した。このクロロホルム溶液20gに1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸(商品名 リカシッドBT-W 新日本理化株式会社)1. 9g、テトラフェニルホスホニウムプロミド(東京化成株式会社)0. 60gを加え、3時間攪拌した。その後アクリケーターにて膜厚約30μmとなるようにガラス

繊維強化エポキシ樹脂基板に塗布した。各塗装板を室温にて30分間クロロホルムを乾燥した後、実施例1, 2, 4は170℃×10分、20分、30分の条件で熱硬化を行なった。実施例3は250℃×10分、20分、30分の条件で熱硬化を行なった。硬化性は、熱硬化後の各塗膜の耐溶剤試験（クロロホルムを用いたラビング試験）にて評価した。結果を表1に示した。表1の結果より各実施例は加熱により硬化していることが示された。

【0069】

【表1】

表1 硬化性評価結果

実施例		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
原料樹脂		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
硬化時間	10分	×	×	△	×
	20分	△	○	○	△
	30分	○	○	○	○

評価基準

○：塗膜に異常は見られない

△：塗膜が少し白化

×：塗膜が溶解

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】実施例1で得られた分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルの¹³C-NMRスペクトル。

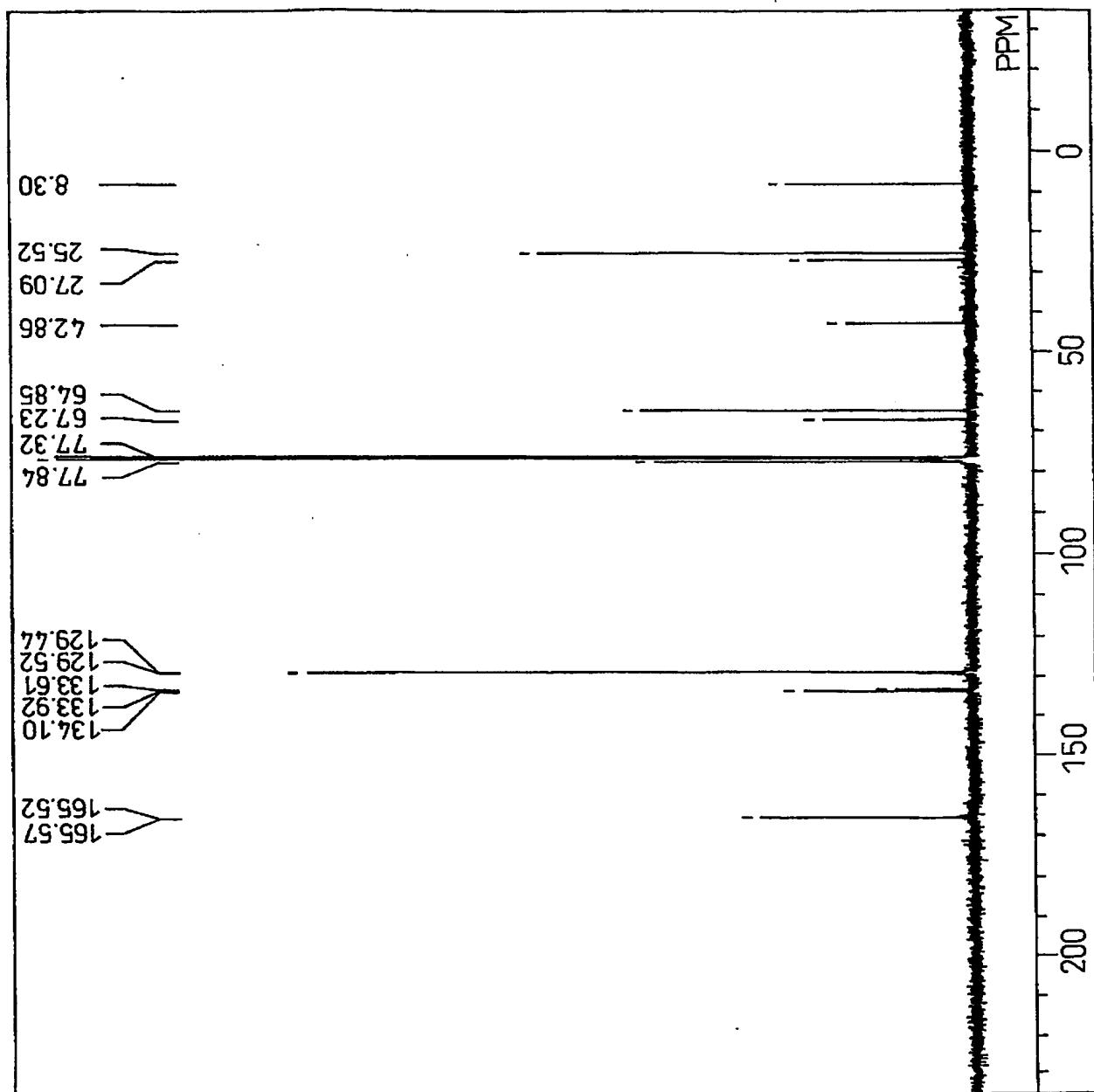
【図2】実施例2で得られた分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルの¹³C-NMRスペクトル。

【図3】実施例3で得られた分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルの¹³C-NMRスペクトル。

【図4】実施例4で得られた分子末端にオキセタニル基を有する硬化性ポリエステルの¹³C-NMRスペクトル。

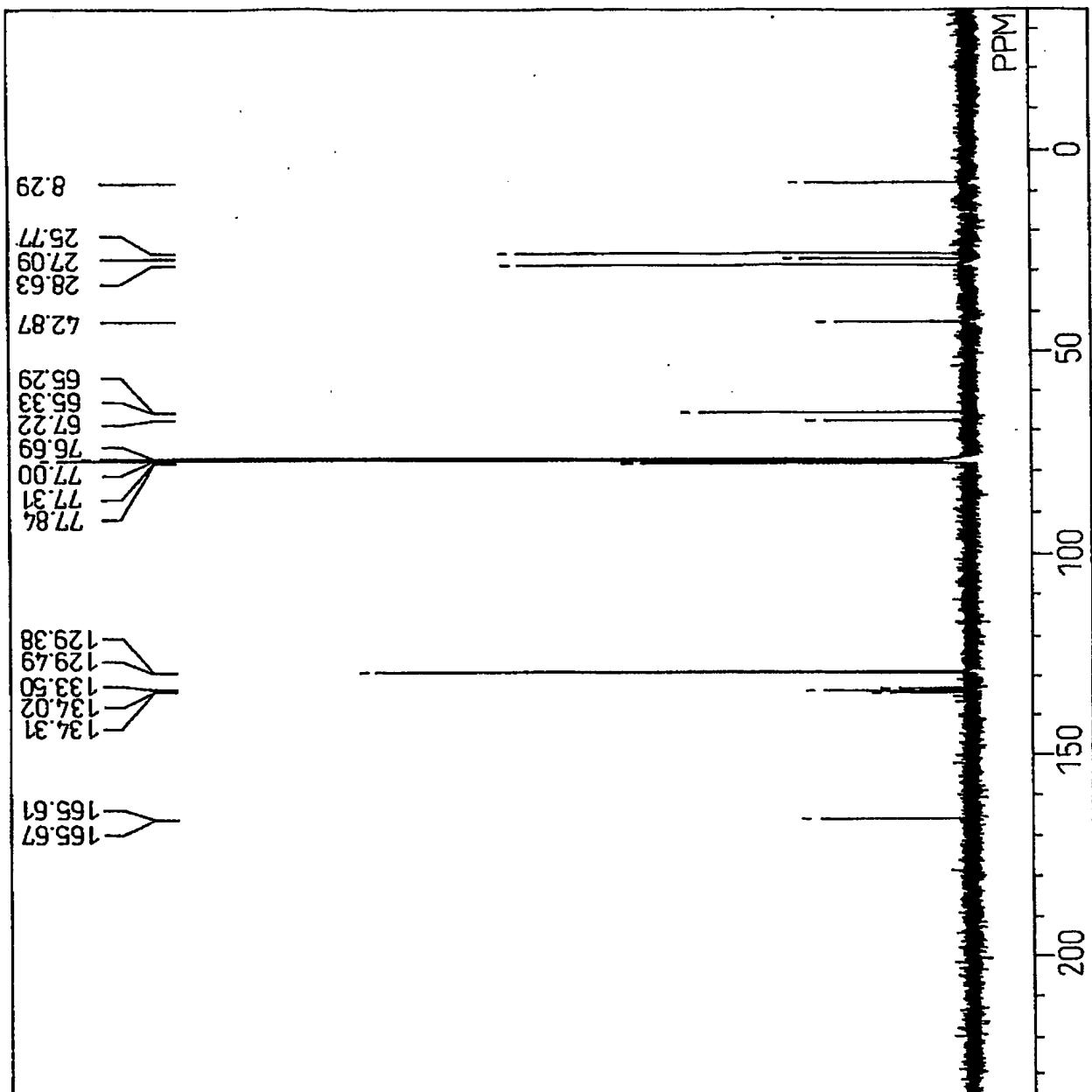
【書類名】図面
【図1】

図 1



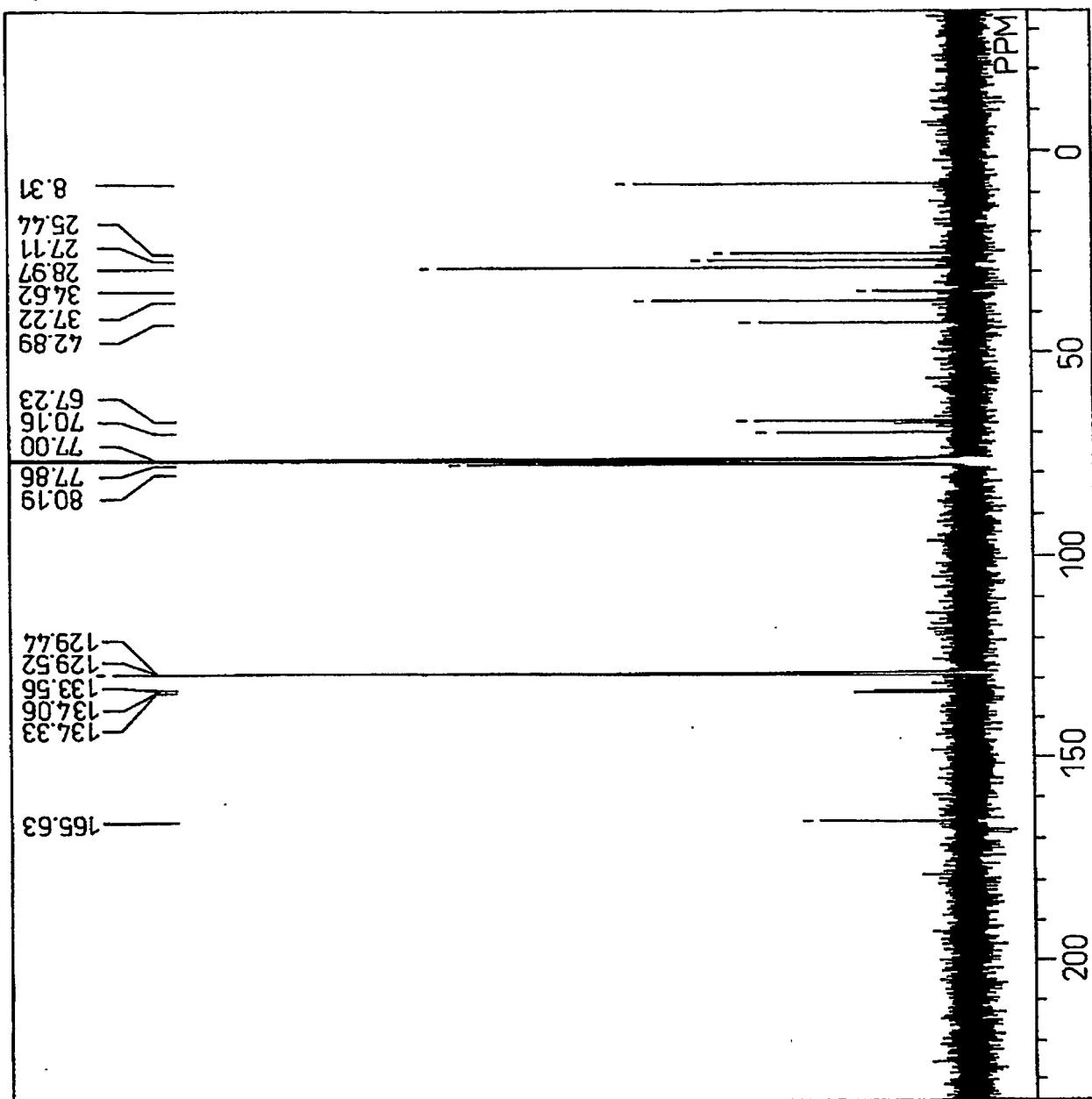
【図2】

図2



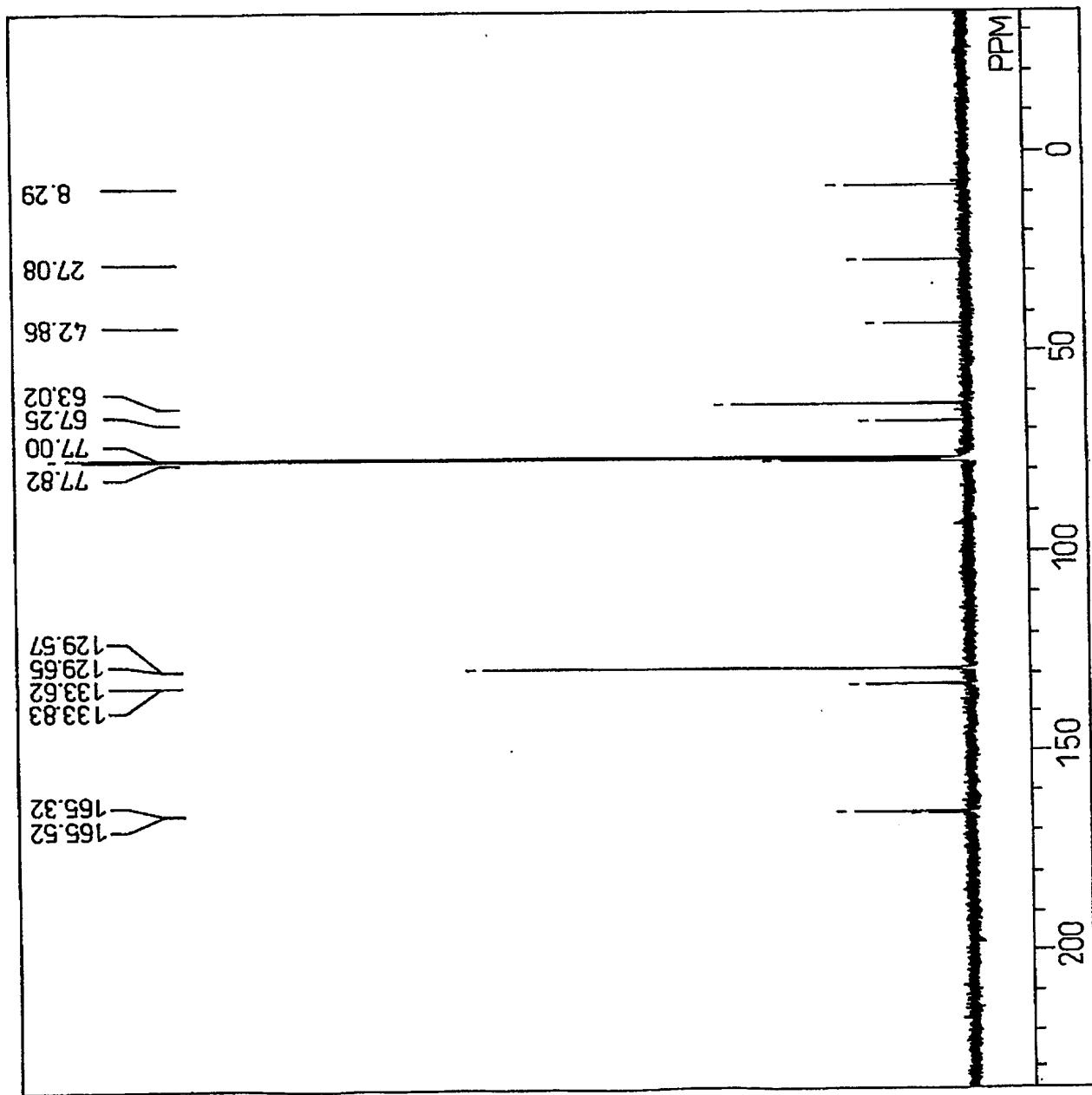
【図 3】

図 3



【図4】

図4



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 新規な硬化性ポリエステル及びその製造方法の提供。

【解決手段】 本発明の硬化性ポリエステルは、主鎖としてポリエステル骨格を有し、さらに分子末端にオキセタニル基を有する。本発明の硬化性ポリエステルは、硬化性に優れ、可撓性、接着性、機械的強度を併せ持ち、かつ、人体に対する安全性も高い。

【選択図】 なし

特願 2003-376954

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名 昭和電工株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016698

International filing date: 04 November 2004 (04.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-376954
Filing date: 06 November 2003 (06.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse